

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭59-83972

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 04 B 21/04

識別記号

府内整理番号  
6977-4G

⑭ 公開 昭和59年(1984)5月15日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑬ セラミックス多孔質体の製造方法  
 ⑭ 特 願 昭57-193047  
 ⑭ 出 願 昭57(1982)11月2日  
 ⑭ 発明者 加藤隆史  
 名古屋市瑞穂区高辻町14番18号  
 日本特殊陶業株式会社内

⑭ 発明者 安藤汀  
 名古屋市瑞穂区高辻町14番18号  
 日本特殊陶業株式会社内  
 ⑭ 出願人 日本特殊陶業株式会社  
 名古屋市瑞穂区高辻町14番18号  
 ⑭ 代理人 弁理士 足立勉 外1名

## 明細書

## 1 発明の名称

セラミックス多孔質体の製造方法

## 2 特許請求の範囲

1 水と相溶性の有機溶媒に溶解されたパインダ及び該有機溶媒に不溶な水溶性粒状物質をセラミックス原料粉末と混和し、成形し、次いで水中にて上記有機溶媒及び水溶性粒状物質を抽出処理し、焼成することを特徴とするセラミックス多孔質体の製造方法。

## 3 発明の詳細な説明

本発明はセラミックス多孔質体の製造方法に關し、更に詳しくはフィルタ等に使用されるセラミックス多孔質体の溶媒抽出による製造方法の改良に關するものである。

一般的に自動車用排ガスフィルタなどに使用されるセラミックス多孔質体の製造方法は、その中に焼成前の大きい炭酸塩などを多量に配合し、焼成中の熱分解により気泡を発生させ、その気泡により多孔質に形成したり、その他、樹脂粉体を

多量に配合して同様に熱分解によりセラミックス中からガスとして除去し、その樹脂がガスとなって抜けた跡により多孔質に形成していた。

ところが、これらの方針によると、気体発生が熱分解によっているため、悪臭を発し、空気を汚染し、作業上不安全不衛生であり、公害防止に特別な配慮を必要とした。更にこれら分解物は全て使い捨てになるわけであるから、省資源の上からも好ましくなく、コスト高を招いた。又、この熱分解用樹脂の粉碎はその可換性、粘着性から困難である。まして粒径のそろった樹脂粉体は収率よく持ることはできない。その発泡工程においてもセラミックスの材質あるいは大きさの違いにより、加熱の幅りや加熱速度に違いを生じ均一な気泡の生成が困難となる。これらのことから品質管理上の問題を生じ歩留低下の原因になっていた。

このため熱分解によらず、焼成前のセラミックス中の樹脂を有機溶媒により抽出することにより、樹脂を溶出し、セラミックス中に樹脂が抜け出した気孔を形成する方法、例えば特開昭57-42

563月がある。しかしこの方法では、加熱による分解発泡法よりも多量に用いる樹脂が完全に抜け出さず、結局残留する樹脂を熱分解しなければならず、前記と同様な問題が生じた。更に有機溶媒を抽出処理時に多量に取り扱うため、作業上安全衛生性が一層悪化した。

そこで本発明者等は、既述の結果、有機溶媒不溶性かつ水溶性の物質を用い、水による抽出を行うことにより、上記問題点を解決できることを見い出し、本発明を完成した。

即ち、本発明の要旨とするところは、水と相溶性の有機溶媒に溶解されたバインダ及び該有機溶媒に不溶な水溶性粒状物質をセラミックス原料粉末と混練し、成形し、次いで水中にて上記有機溶媒及び水溶性粒状物質を抽出処理し、焼成することを特徴とするセラミックス多孔質体の製造方法にある。

ここで使用される、水と相溶性の有機溶媒とは例えばジメチルホルムアミド、エチルアルコール、メチルアルコール、プロピルアルコール、アセト

ン、メチルエチルケトン、ジメチルスルフォキシド等が挙げられる。バインダとしては有機溶媒に可溶の各種ポリマーであり、例えばポリウレタン、ポリスチレン、ポリビニルブチラール、塩化ビニル、二トロセルロース、ポリアクリル、エチルセルロース等が挙げられる。このバインダは上記有機溶媒に溶解して用いられるが、その濃度は20～35重量%が好ましく、20重量%未満であると薄過ぎるので、バインダとしての性能を發揮させるためには溶波を多量に配合しなければならない。しかも、このようにすると生のセラミックスの粘度が低下して流动性を持ち始め保形性が低下するので、成形不可能となる。又、35重量%を越えると、溶液自体粘度が高くなり過ぎ、生のセラミックスが堅くなり押出等の機械による成形が困難となる。尚、バインダを溶液として配合する場合、バインダを最初から全溶媒に溶解せず、一部の溶媒に溶解させた溶液を他のセラミックス原料に配合した後、残りの溶媒を生のセラミックスの堅さ調整として加える方法を用いても良く、

最終的にバインダの濃度20～35重量%のものを加えたことになればよい。次にこの濃度のバインダ溶液の配合量は、セラミックス原料粉末100重量部に対して25～50重量部が好ましく、25重量部未満であるとバインダの量が少くなり過ぎて生のセラミックスの保形性が低下し、成形時あるいはその後の水中での抽出処理時に生のセラミックス成形体がくずれてしまう。又、50重量部を越えるとバインダの量が多くなり過ぎて、セラミックス焼成時、その気孔径、気孔率に影響をうえると共に、燃焼ガスが大量に発生し、安全衛生、公害上の問題となり、本発明方法の目的に反してしまう。

1種水と相溶性の有機溶媒に不溶な物質とは例えば塩化アンモニウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、塩素酸アンモニウム、クエン酸アンモニウム、クエン酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸水素アンモニウム、

ナトリウム、リン酸水素カリウム、グリコーゲン、3-アミノサリチル酸、アーバミノ酪酸、レオキシクリタミン酸等が挙げられ、これらは所望の気孔径、気孔率に適合させて、所定量がその設定された粒径に粉碎されて用いられる。上記物質はこのように焼成後のセラミックスの気孔径と気孔率が所望の状態になる如く配合されるのであるが、その粒径があまりに大き過ぎると気孔径が大きくなってしまって、気孔内表面積が小さくなり、フィルタ、酵素やイオン交換樹脂等の担体、吸光材等には好ましくなく、又、逆にその粒径があまりに小さ過ぎると、空気中又は溶媒中の湿気や水分を吸収しやすく、抽出処理前に溶け出したり、固またりするので、一般的には25～300μの粒子が使用される。又、その量は多過ぎると焼成されたセラミックスの強度が低下し、逆に少な過ぎると多孔質体としての効果がなくなるので、一般に、他の不溶性原料100重量部に対して3～50重量部添加する。

実施でき、例えばポールミル、振動ミル、ロッドミル、ロールクラッシャ、ミクロバルベライザ等の粉碎方法を使用し、必要に応じて、筛にかけて粒子径をそろえて用いる。セラミックスの原料は通常セラミックス焼成体を形成するために使用されるものは全て適用可能であり、例えば、滑石、粘土、アルミナ、珪石、マグネシア、長石、石灰石、ジルコニア、ベクライト、ドロマイド等が挙げられ、これらは必要に応じて適当な細度の乾燥した粉体で用いられる。

上記原料を用いて、本発明の製造方法は次のようになされる。

バインダ溶液、水溶性粒状物質及びセラミックス原料の混練及び成形は一般にセラミックス原材料を混練又は成形する機器類が使用可能である。この混練の際、水は含まれていないので、水溶性粒状物質はそのままの形で、混練成形された生のセラミックス中に存在する。

上記成形体を水中にて抽出処理する方法は、単に成形体を水で満たされた容器に浸漬してもよい

が、抽出効率を上げるために、流水中に浸漬してもよい。更に水の温度を上げて抽出するのも効果的である。この抽出処理により、水との相溶性のため有機溶媒が水中へ移行し、その後へ水が侵入する。この侵入水が水溶性粒状物質に達するとその粒状物質が溶出し、そこが空孔となる。このことにより生のセラミックスの多孔質体が得られる。この水による抽出時、セラミックス成形体が分解しないのは、水溶性粒状物質が水に抽出されるのと同時にセラミックス成形体中のバインダを溶解していた有機溶媒も水に抽出され、バインダが溶媒を失って固化し、セラミックスの形状を保持するからである。この場合バインダがセラミックス中に残り、焼成時分解するが、バインダ程度の量では既に生成している気孔径に影響を与えることなく、悪臭、汚染の原因とはならない。

上記の如く、水により抽出され、多孔質体となつた生のセラミックス成形体は、乾燥された後、通常の焼成条件で焼成されて、所望の気孔径を有するセラミックス多孔質体となる。

#### 実施例-1

##### ①セラミックス原料

滑石	200	重量部
粘土	222	"
アルミナ	78	"

##### ②バインダ溶液

ポリウレタン樹脂	30	重量%
ジメチルホルムアミド	70	"

①の原料素地500gに対して水溶性粒状物質として塩化アンモニウム(試薬1級)又はリッカロースを所定量配合し、乾式混練した後、②を素地全体に対して35重量%加え、土練機で15分土練した後、成形機にてハニカム状に押し出した。これを流水槽中に約6時間保持した後乾燥させ、多孔質ハニカム成形体を得た。これを電気炉にて、酸化雰囲気中1400°Cで6時間焼成し、コーディエライト質の多孔質ハニカム状セラミックスを得た。

#### 実施例-2

##### ①セラミックス原料

特開昭59- 83972(4)

ニカム状セラミックスを得た。

各実施例、比較例で得られた多孔質ハニカム状セラミックスの吸水率及び平均気孔径の測定データを第1表に示す。ただし平均気孔径は水銀圧入法で行ない、吸水率の測定は次のように行った。

#### 吸水率測定方法

完全に乾燥した繊の重量と水中で飽水させた繊の重量とから次の式により導いた。

$$\text{吸水率} = \frac{\text{飽水重量} - \text{乾燥重量}}{\text{乾燥重量}}$$

#### 実施例 1と同じ

##### (1) バインダ溶液

ポリビニルアセテール 25重量%

(积水化学社製エスレックBMS)

エチルアルコール 75%

水溶性粒状物質として炭酸アンモニウム(試薬1級)、グリコーゲン又はアーアミノ酸を用いた以外は、実施例1と同様にして多孔質ハニカム状セラミックスを得た。

#### 実施例-3

##### (1) セラミックス原料

#### 実施例-1と同じ

##### (2) バインダ溶液

メタクリル酸エチル樹脂 35重量%

アセトン 65%

水溶性粒状物質としてクエン酸アンモニウムを用いた以外は、実施例-1と同様にして多孔質ハニカム状セラミックスを得た。

上記実施例-1において水溶性粒状物質を何も配合しないものを比較例として、同様な方法でハ

試料 No.	水溶性粒状物質	第1表					
		平均 粒径 μ	配合量 %	吸水率 %	平均 気孔径 μ	溶媒	
1	炭酸アンモニウム	35	25	35	18		実施例-1
2	"	35	50	40	19		"
3	"	80	50	40	31		"
4	"	35	100	47	20	DMF	"
5	"	80	100	48	34		"
6	"	35	150	52	22		"
7	リッカロース	35	50	40	19		"
8	"	35	100	48	21		"
9	炭酸アンモニウム	40	30	41	20		実施例-2
10	"	40	60	46	21		"
11	"	80	60	47	39		"
12	"	40	120	52	21	エチルアルコール	"
13	"	80	120	54	39		"
14	グリコーゲン	35	100	48	20		"
15	"	35	200	58	24		"
16	アーアミノ酸	40	100	48	21		"
17	クエン酸アンモニウム	60	50	41	26	アセトン	実施例-3
18	"	60	100	49	29		"
19	"			31	16	DMF	比較例

第1表における水溶性粒状物質の粒径(μ)を横軸で対数目盛、セラミックスの平均気孔径(μ)を縦軸で普通目盛とすると第1図の如くの直線のグラフとなる。又、水溶性粒状物質の配合割合(重量%)を横軸で対数目盛、気孔率に該当する吸水率(%)を縦軸で普通目盛とすると第2図の如くの直線のグラフとなる。

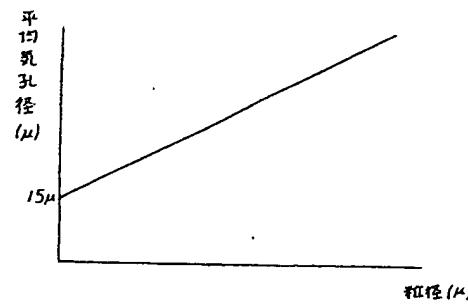
この結果から、次のことがわかった。セラミックスの焼成時ほとんど燃焼ガスが発生せず安全衛生上問題を生じなかった。又、抽出に使用した水から水溶性粒状物質を再結晶することにより、配合量の65~70%が回収できた。発泡状態も所望通りで、均一性も良好であった。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は水溶性粒状物質の粒径と焼成されたセラミックスの平均気孔径とをプロットしたグラフ、第2図は水溶性粒状物質の配合割合と焼成されたセラミックスの吸水率とをプロットしたグラフを表わす。

特開昭59- 83972 (5)

第1図



第2図

